











POLYMETAL OXIDE CONTAINING SILVER OXIDE AND VANADIUM OXIDE AND THE USE THEREOF**Patent number:** WO0027753**Publication date:** 2000-05-18**Inventor:** HEIDEMANN THOMAS (DE); HIBST HARTMUT (DE);
BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); HEIDEMANN THOMAS (DE); HIBST
HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF
(DE)**Classification:****- International:** *B01J23/68; C01G31/00; C01G39/00; C07C51/265;
C07C51/31; B01J23/54; C01G31/00; C01G39/00;
C07C51/16; (IPC1-7): C01G31/00; B01J23/68;
C01G1/00; C07C51/265***- european:** B01J23/68M; C01G31/00; C01G31/00D; C01G39/00D;
C07C51/265; C07C51/31B**Application number:** WO1999EP08579 19991110**Priority number(s):** DE19981051786 19981110**Also published as:** EP1137596 (A1)
 US6849574 (B1)
 DE19851786 (A1)
 EP1137596 (B1)
 CN1162329C (C)**Cited documents:** DE19705326
 US5695892
 WO9837967
 XP000115408
 XP002133159
more >>**Report a data error here****Abstract of WO0027753**

Polymetal oxide of general formula (I): $\text{Aga-bMbV}_2\text{O}_x \cdot c \text{ H}_2\text{O}$, whereby M is a metal selected from the group of Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni and/or Mo, a has a value of 0.3-1.9 and, b a value of 0-0.5 with the proviso that the difference $(a-b) \geq 0.1$, c has a value of 0-20 und x is a number that is determined by the valence and frequency of elements different from oxygen in formula (I). The polymetal oxide has a crystalline structure that results in a powder x-ray diagram with diffraction reflexes for lattice differences of d 15.23 +/- 0.6, 12.16 +/- 0.4, 10.68 +/- 0.3, 3.41 +/- 0.4, 3.09 +/- 0.4, 3.02 +/- 0.4, 2.36 +/- 0.4 and 1.80 +/- 0.4 ANGSTROM. The invention also relates to precatalysts and catalysts for the partial oxidation of aromatic hydrocarbons.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01G 31/00, B01J 23/68, C07C 51/265, C01G 1/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27753 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08579 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1999 (10.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 51 786.6 10. November 1998 (10.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Hinter den Gärten 9, D-69469 Weinheim (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). BAUER, Stefan [DE/DE]; Deich- strasse 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). DIETRICH, Ulf [DE/DE]; Kappelstrasse 31, D-67269 Grünstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYMETAL OXIDE CONTAINING SILVER OXIDE AND VANADIUM OXIDE AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: SILBER- UND VANADIUMOXID ENTHALTENDES MULTIMETALLOXID UND DESSEN VERWENDUNG (57) Abstract <p>Polymetal oxide of general formula (I): $Ag_{a-b}M_bV_2O_x \cdot c H_2O$, whereby M is a metal selected from the group of Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni and/or Mo, a has a value of 0.3–1.9 and, b a value of 0–0.5 with the proviso that the difference $(a-b) \geq 0.1$, c has a value of 0–20 and x is a number that is determined by the valence and frequency of elements different from oxygen in formula (I). The polymetal oxide has a crystalline structure that results in a powder x-ray diagram with diffraction reflexes for lattice differences of $d \ 15.23 \pm 0.6$, 12.16 ± 0.4, 10.68 ± 0.3, 3.41 ± 0.4, 3.09 ± 0.4, 3.02 ± 0.4, 2.36 ± 0.4 and $1.80 \pm 0.4 \text{ \AA}$. The invention also relates to precatalysts and catalysts for the partial oxidation of aromatic hydrocarbons.</p> (57) Zusammenfassung <p>Multimetallloxid der allgemeinen Formel (I): $Ag_{a-b}M_bV_2O_x \cdot c H_2O$, in der M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist, a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz $(a-b) \geq 0,1$ ist und c einen Wert von 0 bis 20 hat und x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel (I) bestimmt, bedeutet, das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulver-Röntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen $d \ 15,23 \pm 0,6$, $12,16 \pm 0,4$, $10,68 \pm 0,3$, $3,41 \pm 0,04$, $3,09 \pm 0,04$, $3,02 \pm 0,04$, $2,36 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04 \text{ \AA}$ hat, daraus hergestellte Präkatalysatoren und Katalysatoren für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Silber- und Vanadiumoxid enthaltendes Multimetalloxid und dessen Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I

10



in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/ 15 oder Mo ist,

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz (a-b) $\geq 0,1$ ist und 20

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

x eine Zahl, die sich stöchiometrisch durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet, 25

das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d $15,23 \pm 0,6$, $12,16 \pm 0,4$, $10,68 \pm 0,3$, $3,41 \pm 0,04$, $3,09 \pm 0,04$, $3,02 \pm 0,04$, $2,36 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04$ Å hat. 30

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasen-oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung 45 mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in

der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heiße Flecken" ("hot spots") kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoesäure bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol.

10

Zur Abschwächung dieses "hot spots" wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin gelegen ist (DE-A 25 462 68, EP-A 28 64 48, DE-A 29 48 163, EP-A 16 32 31, US-A 46 65 200). Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem Reaktionsgas ausgesetzt werden, es können die beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden (DE-A 28 30 765). Nach EP-A 16 32 31 können mehrere der genannten Maßnahmen zur Einstellung der beschriebenen Aktivitätsstrukturierung gleichzeitig angewendet werden. Die deutsche Patentanmeldung Aktenzeichen P 19 823 262 beschreibt eine Variante unter Einsatz von mehreren Katalysatoren, bei der die Aktivität der Katalysatoren von der Gaseintrittseite bis zur Gasaustrittseite quasi kontinuierlich zunimmt.

Um Verunreinigungen an störenden, farbgebenden Komponenten wie Phthalid bzw. Naphthochinon zu minimieren und so ein PSA guter Qualität zu erhalten und um Verunreinigungen des Abgases durch Rest-Xylol bzw. Rest-Naphthalin zu vermeiden, wird die Reaktion unter Vollumsatz (d.h. > 99,9 % Umsatz bezüglich des eingesetzten Eduktes) gefahren (K. Towae et al. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A20, 1992, 181). Eine umfassende Schilderung des Standes der Technik zur selektiven o-Xylol-Oxidation sowie bezüglich des Verfahrens und der Katalysatorherstellung wird in WO 98/37967 sowie von K. Towae et. al., siehe oben, gegeben.

45 In EP-A 256 352 wird eine besondere Verfahrensvariante zur Herstellung von PSA beschrieben, bei der zunächst o-Xylol in flüssiger Phase mit molekularem Sauerstoff an einem homogen gelösten

Kobaltkatalysator zu Tolylsäure oxidiert wird und die entstandene Tolylsäure anschließend in der Gasphase an einem herkömmlichen Heterogenkatalysator zu PSA weiteroxidiert wird.

- 5 Als Katalysatoren haben sich für diese Oxidationsreaktionen sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem im allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten, nicht-porösen Trägermaterial, wie Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Silicium-
- 10 carbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben Titandioxid, in Form seiner
- 15 Anatas-Modifikation, Vanadiumpentoxid. Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen.
- 20 Als solche Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Niob-
- 25 oxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindender und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetalloxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid, die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität
- 30 vermindern.

EP-A 447 267 betrifft einen herkömmlichen V_2O_5 - TiO_2 (Anatas) -Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, der neben anderen Dotierungskomponenten noch geringe Mengen an Silber enthalten

35 kann.

Obwohl die Verfahren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA,

40 seit Jahrzehnten intensivst beforscht werden, besteht nach wie vor ein Bedarf an verbesserten Katalysatoren für diesen Zweck.

Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Ag/V-Verhältnis < 1 sind als Silber-Vanadiumoxid-Bronzen bekannt. Bei diesen

45 handelt es sich um im allgemeinen halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt Schicht- oder Tunnelstrukturen aufweisen, wobei das Vanadium im $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Wirts-

- gitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt. α - $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen weisen eine orthorhombische Kristallstruktur auf. Sie enthalten anreduzierte $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Schichten parallel zur Netzebene (001), die aus kanten- und eckenverknüpften VO_5 -Pyramiden bestehen. Die Ag-Kationen sind zwischen den anreduzierten $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Schichten eingelagert. Im Falle der β - $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen mit $x = 0,3-0,4$ liegen Tunnelstrukturen vor. Das zugrunde liegende β - $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Wirtsgitter ist unter Ausbildung großer Kanäle aus hochverzerrten VO_6 -Oktaedern und verzerrt trigonal-bipyramidalen VO_5 -Einheiten aufgebaut. Die Ag-Kationen sind in den Kanälen des β - $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Wirtsgitters eingelagert. Dagegen enthält die idealisierte Struktur der Vanadiumbronze δ - $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,6-0,9$) Schichten aus kantenverknüpften VO_6 -Oktaedern, zwischen die die Ag-Kationen eingelagert sind.
- 15 Weitere Angaben zur Zusammensetzung und Kristallstruktur der oxidischen Bronzen sind beschrieben in A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 621-625 und in C.N.R. Rao, B. Raveau, Transition Metal Oxides, VCH Publishers, Inc., New York, 1995, Seiten 176-179.
- 20 Spezielle Angaben zur Darstellung und Struktur der $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen finden sich in "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Silber, Teil B4, System-Nummer 61, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1974, S. 274-277.
- 25 Aus EP-A 856490 ist ein spezielles Silber-Vanadium-Oxid und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen bekannt, das in einer Festkörperreaktion zwischen Silberoxid und einem Vanadiumoxid, wie V_2O_5 oder V_6O_{13} , bei Temperaturen von 500°C bis 520°C erzeugt wird.
- 30 Auch die Verwendung von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen als Oxidationskatalysator ist bekannt. So beschreiben Y.I. Andreikov, A.A. Lyapkin und V.L. Volkov in Neftekhimiya 17, 559 (1977) die Verwendung von Ag- V_2O_5 -Bronzen mit einem Molverhältnis Ag: V_2O_5 von 0,8:1 zur Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd/Benzoesäure, wobei die Selektivität zu Wertprodukten mit zunehmendem Umsatz abnimmt. Diese Katalysatoren werden durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien Silber oder Silbernitrat und V_2O_5 bei 750°C erhalten, wodurch ein 3-phasiges Gemisch entsteht, das aufgrund seiner Herstellungsweise eine geringe BET-Oberfläche hat. Zusätzlich können diese Katalysatoren Kupfer enthalten. In RU-PS 2088 567 werden von Y.I. Andreikov et.al. Ag- V_2O_5 -Bronzen vorstehender Zusammensetzung auf verschiedenen Trägermaterialien zur Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure eingesetzt. Nach den Angaben der Beispiele wird der höchste Umsatz bei Verwendung eines Katalysators erzielt, der die Ag- V_2O_5 -Bronze schalenförmig auf einem Siliciumnitrid-Trägermaterial aufgebracht enthält. Dabei beträgt der To-

luolumsatz zu Benzaldehyd und Benzoesäure bei 420°C insgesamt weniger 15 %. Diese Katalysatoren arbeiten folglich nicht wirtschaftlich.

- 5 Ferner beschreiben E.I. Andreikov und V. Volkov in Kinet. Katal. 22, 963 (1981) sowie 22, 1207 (1981) die selektive Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin unter Verwendung von Ag-V₂O₅-Bronzen mit einem Molverhältnis Ag:V₂O₅ von 0 - 1:1, wobei ein Maximum bezüglich Aktivität/Selektivität im Bereich von 0,5 - 0,86:1 auf-
- 10 tritt. Auch bei dieser Reaktion nimmt die Wertproduktselektivität mit zunehmendem Umsatz ab. Die in diesen Publikationen beschriebenen Katalysatoren werden ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien erhalten.
- 15 Weiterhin ist aus JP-A 46-42883 (1971) die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid unter Verwendung Ag-V₂O₅-haltiger Katalysatoren mit einem Molverhältnis Ag:V₂O₅ von 0,01 - 1:1 unter Zusatz von Tl in einem Molverhältnis Tl:V₂O₅ von 0,01 - 1:1 bekannt. Mit diesem System werden zwar hohe Umsätze erreicht, die
- 20 Wertproduktselektivität und Ausbeute sind aber unbefriedigend. Diese Katalysatoren werden durch Imprägnieren des Trägermaterials und anschließendes Trocknen und Calcinieren hergestellt.

- JP-A 44-29045 (1969) beschreibt die Oxidation von Isobuten zu
- 25 Methacrolein mittels Silbervanadat-Katalysatoren, wobei in diesen Katalysatoren das Molverhältnis Ag/V ≥ 1 ist.

- Schließlich ist die partielle Gasphasenoxidation von Toluol mit Silber-Vanadiumoxid-Bronzen aus US-A 3 485 876, DE-A 12 94 951
- 30 und US-A 41 37 259 bekannt. Das Ag:V-Molverhältnis in diesen Katalysatoren liegt bei 1:1. Ebenso ist die partielle Gasphasenoxidation von Cyclopentadien an Ag-V₂O₅ (mit einem V:Ag-Molverhältnis = 1:0,003) bekannt (K.-W. Jun et al., Appl. Catal 63, 267-278 (1990)), wobei die Ag-V₂O₅-Katalysatoren nur V₂O₅ und
- 35 keine anderen identifizierbaren Festkörperphasen aufweisen. Die selektive Oxidation von nicht-cyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere die Oxidation von 1,3-Butadien zu Furan, mit Hilfe von Silbervanadaten wird in DE-A 19705326 beschrieben.

40

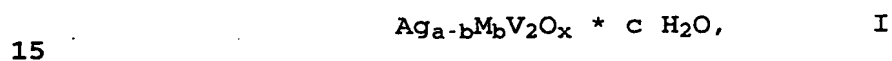
In allen Fällen war die Selektivität und Ausbeute zur Herstellung der gewünschten Wertprodukte unbefriedigend, so daß eine technische Anwendung der Silber-Vanadiumoxid-Bronzen wirtschaftlich uninteressant war.

45

6

Es bestand daher die Aufgabe, neue Katalysatoren und Ausgangs-
verbindungen zu deren Herstellung für Verfahren zur Oxidation
aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Verfahren zur Herstellung
dieser Katalysatoren und Ausgangsverbindungen für diese
5 Katalysatoren zur Verfügung zu stellen. Diese Katalysatoren soll-
ten bezüglich Aktivität und Selektivität bei der Oxidation aroma-
tischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren oder Carbonsäure-
anhydriden, insbesondere bei der Oxidation von o-Xylol und/oder
Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, verbesserte Eigenschaften
10 verglichen mit bekannten Katalysatoren auf Ag-V₂O₅-Basis haben.

Dementsprechend wurden Multimetalloxide der allgemeinen Formel I



15

in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs,
Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/
oder Mo ist,

20

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Diffe-
renz (a-b) $\geq 0,1$ ist und

25

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I be-
stimmt, bedeutet,

30

die in einer Kristallstruktur vorliegen, die ein Pulverröntgen-
diagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenab-
ständen $d \ 15,23 \pm 0,6$, $12,16 \pm 0,4$, $10,68 \pm 0,3$, $3,41 \pm 0,04$,
35 $3,09 \pm 0,04$, $3,02 \pm 0,04$, $2,36 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04$ Å hat, so-
wie ein Verfahren zu deren Herstellung gefunden.

Des weiteren wurden Präkatalysatoren für die Herstellung oder Er-
zeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartial-
40 oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem moleku-
laren Sauerstoff enthaltenden Gas gefunden, bestehend aus einem
inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren
darauf schalenförmig aufgebrachten Schichten, wobei diese scha-
lenförmige Schicht oder Schichten 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf
45 das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines vorstehend
genannten Multimetalloxids enthalten, sowie z.B. aus diesen Prä-
katalysatoren oder den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden er-

hältliche Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgebracht, die katalytisch aktive Masse enthaltende Schicht
5 oder Schichten, deren katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer oder mehrerer Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat.

- 10 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemischen dieser Verbindungen oder von Toluol, in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas
15 bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem inerten Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95
20 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in
25 seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im
30 Oxidationsreaktor einsetzt.

Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände $d[\text{\AA}]$, die sich aus dem gemessenen
35 Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

- In der Regel weist das vollständige Pulverröntgenbeugungsdiagramm des erfindungsgemäßen Multimetalloxids der Formel I unter anderem
40 die in Tabelle 1 aufgelisteten 17 Beugungsreflexe auf. Weniger intensive Beugungsreflexe des Pulverröntgendiagramms der erfindungsgemäßen Multimetalloxide der Formel I wurden in Tabelle 1 nicht berücksichtigt.

Tabelle 1:

	Beugungsreflex	d [Å]
5	1	15,23 ± 0,6
	2	12,16 ± 0,4
	3	10,68 ± 0,3
	4	5,06 ± 0,06
10	5	4,37 ± 0,04
	6	3,86 ± 0,04
	7	3,41 ± 0,04
	8	3,09 ± 0,04
15	9	3,02 ± 0,04
	10	2,58 ± 0,04
	11	2,48 ± 0,04
	12	2,42 ± 0,04
20	13	2,36 ± 0,04
	14	2,04 ± 0,04
	15	1,93 ± 0,04
	16	1,80 ± 0,04
	17	1,55 ± 0,04

- 25 In Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad und der Texturierung der erhaltenen Kristalle des erfindungsgemäßen Multimetalloxids kann es allerdings zu einer Abschwächung der Intensität der Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm kommen, die soweit gehen kann, daß einzelne intensitätsschwächere Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm nicht mehr detektierbar sind, ohne daß sich dies auf die Eigenschaften der aus dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid hergestellten Präkatalysatoren und Katalysatoren nachteilig auswirkt. Das Fehlen einzelner intensitätsschwächerer Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm bei einem Multimetalloxid der chemischen Zusammensetzung gemäß Formel I bedeutet somit nicht, daß ein nicht-erfindungsgemäßes Multimetalloxid vorliegt, hingegen ist das Vorliegen sämtlicher 17 Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm ein Indiz dafür, daß es sich dabei um ein erfindungsgemäßes Multimetalloxid besonders hoher Kristallinität handelt.
- 40 Ein hoher Kristallinitätsgrad der erfindungsgemäßen Multimetalloxide kann sich vorteilhaft auf deren Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Katalysatoren auswirken. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß Mischungen der erfindungsgemäßen Multimetalloxide mit anderen kristallinen Verbindungen zusätzliche Beugungsreflexe aufweisen. Solche Mischungen des Multimetalloxids mit anderen kristallinen Verbindungen können gezielt durch Vermischen des

erfindungsgemäßen Multimetalloxids mit solchen Verbindungen hergestellt werden oder können bei der Präparation der erfindungsgemäßen Multimetalloxide durch nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsmaterialien entstehen.

5

Die Beugungsreflexe 1 bis 17 gemäß Tabelle 1 haben im allgemeinen die in Tabelle 2 angegebenen ungefähren relativen Intensitäten (I_{rel} [%]):

10 Tabelle 2

	Beugungsreflex	I_{rel} [%]
	1	16
	2	11
15	3	18
	4	11
	5	23
	6	16
20	7	80
	8	61
	9	100
	10	23
25	11	24
	12	23
	13	38
	14	26
	15	31
30	16	43
	17	36

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen zur Intensität der Beugungsreflexe können die in Tabelle 2 angegebenen 17 Intensitätswerte in ihrer Relation zueinander schwanken.

35

Im Multimetalloxid der Formel I kann der Wert der Variablen a 0,3 bis 1,9, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9 betragen und der Wert der Variablen b bei 0 bis 0,5, vorzugsweise bei 0 bis 0,3, insbesondere bei 0 bis 0,1 liegen, wobei die Maßgabe gilt, daß die Differenz (a-b) größer oder gleich 0,1 ist. Die Zahl x bestimmt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente im Multimetalloxid der Formel I. Die Zahl c, die ein Maß für den Wassergehalt ist, kann 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere 0 bis 1 betragen.

45

10

Besonders bevorzugte Multimetalloxide der Formel I haben eine Zusammensetzung der Formel



5

worin a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, der Wert der Variablen x sich aus der Häufigkeit und Wertigkeit der Silber- und Vanadiumkomponente bestimmt und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

- 10 Bei den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden handelt es sich um neue chemische Verbindungen.

Die neuen Multimetalloxide haben im allgemeinen eine faserförmige Kristallmorphologie, wobei das mittlere Verhältnis aus

- 15 Faserdurchmesser zu Faserlänge $< 0,6$, bevorzugt $< 0,3$ und besonders bevorzugt $< 0,1$ beträgt, wobei dieses Verhältnis selbstverständlich immer > 0 ist. Die spezifische Oberfläche nach BET, gemessen gemäß DIN 66 131, die auf den "Recommendations 1984" der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
20 (s. Pure & Appl. Chem. 57, 603 (1985)) basiert, beträgt in der Regel mehr als $1 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt 3 bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere 10 bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt 20 bis $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 25 Als Metalle M können die Metalle Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo Bestandteile der erfindungsgemäßen Multimetalloxide sein, bevorzugt sind Na, K, Rb, Tl, Au und Cu.

- 30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide wird im allgemeinen eine Suspension von Vanadumpentoxid (V_2O_5) mit der Lösung eines Silbersalzes in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung können polare

- 35 organische Lösungsmittel, wie Polyole, Polyether oder Amine, z.B. Pyridin, dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z.B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid ist ebenfalls möglich. Als

- 40 Salze der Metallkomponente M werden in der Regel solche gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Wird Wasser als Lösungsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide verwendet, können beispielsweise die Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate, der Metallkomponente M

- 45 eingesetzt werden, bevorzugt werden die Nitrate der betreffenden Metallkomponente M verwendet.

11

Die Umsetzung des V_2O_5 mit dem Silbersalz und gegebenenfalls dem Salz der Metallkomponente M kann im allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 375°C, vorzugsweise bei 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt, vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3 Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise auf 5 Tage und mehr, ist möglich. In der Regel wird die Umsetzung des V_2O_5 mit dem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salzen der Metallkomponente M zum erfindungsgemäßen Multimetalloxid während eines Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt.

20

Bei der Umsetzung verändert sich die orangerote Farbe der V_2O_5 -Suspension und es bildet sich die neue Verbindung in Form einer dunkelbraunen Suspension.

25 Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a und b von Formel I ergebenden Mengen von V_2O_5 , Silbersalz und gegebenenfalls dem Salz der Metallkomponente M miteinander umgesetzt. So wird im allgemeinen das Silbersalz mit dem Vanadiumpentoxid in einem Mengenverhältnis umgesetzt, das einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,3 bis 1,9 bzw. 0,5 bis 1,0. Besonders bevorzugt wird das Silbersalz bezüglich des Vanadiumpentoxids in einer Menge zugesetzt, die einem Atomverhältnis Ag : V von 0,3 bis 0,45 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,6 bis 0,9. Nach beendeter Umsetzung wird dabei das erfindungsgemäße Multimetalloxid mit faserförmiger Kristallmorphologie erhalten.

40 Das so gebildete erfindungsgemäße Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung des Multimetalloxids kann z.B. durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenen Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung sowohl in herkömmlichen Trocknern, aber auch z.B. in Gefriertrocknern durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft wird die Trocknung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt.

12

- Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung erhaltene Multimetalloxid vor dessen Trocknung salzfrei zu waschen. Die Sprühtrocknung wird im allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases - im allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, daß die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200°C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 140°C eingestellt. Falls eine Lagerung des Multimetalloxids nicht beabsichtigt ist, kann die erhaltene Multimetalloxid-Suspension auch ohne vorherige Isolierung und Trocknung des Multimetalloxids der weiteren Verwendung zugeführt werden, beispielsweise zur Beschichtung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren.
- Die erfindungsgemäßen Multimetalloxide werden als Vorläuferverbindung zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse von Schalenkatalysatoren, wie sie zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas eingesetzt werden, verwendet. Besonders vorteilhaft erweisen sich zu diesem Zweck Multimetalloxide gemäß Formel I, die eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6, vorzugsweise von kleiner 0,3 und besonders bevorzugt von kleiner 0,1 haben, wobei dieses Verhältnis immer größer als 0 ist. Von diesen Multimetalloxiden faserförmiger Kristallmorphologie sind zu diesem Zweck wiederum solche bevorzugt, deren BET-Oberfläche 3 bis 250 m²/g, insbesondere 10 bis 250 m²/g und besonders bevorzugt 20 bis 80 m²/g beträgt. Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung werden zur Herstellung der genannten Schalenkatalysatoren besonders bevorzugt Multimetalloxide gemäß Formel I verwendet, in denen a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat und b, von technisch praktisch unvermeidbaren und technisch unwirksamen, durch die verwendeten Ausgangsmaterialien eingeschleppten Verunreinigungen abgesehen, gleich 0 ist, insbesondere solche der Formel



in der a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, c einen Wert von 0 bis 5 hat und x eine Zahl ist, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit des Silbers und des Vanadiums in diesem Multimetalloxid bestimmt.

5

Auch wenn die erfindungsgemäßen Multimetalloxide vorzugsweise für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, können sie auch als Vorläuferverbindung zur Herstellung herkömmlicher Trägerkatalysatoren oder von Vollkatalysatoren, also Katalysatoren die kein Trägermaterial enthalten, verwendet werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide besteht in deren Verwendung als Kathodenmaterial oder zur Herstellung von Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen, beispielsweise Batterien.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erfolgt zweckmäßigerweise über die Stufe eines sogenannten "Präkatalysators", der als solcher gelagert und gehandelt werden kann und aus dem der erfindungsgemäße Schalenkatalysator entweder durch thermische Behandlung hergestellt oder in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion erzeugt werden kann. Bei dem Präkatalysator handelt es sich somit um eine Vorstufe des fertigen Schalenkatalysators, bestehend aus einem unter den Bedingungen der Präkatalysator- und Schalenkatalysator-Herstellung als auch unter den Bedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden inertem, nicht-porösem Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten des Präkatalysators 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines Multimetalloxids gemäß Formel I enthalten. Besonders bevorzugt besteht die schalenförmige Schicht oder Schichten vollständig aus einem Multimetalloxid gemäß Formel I. Enthält die katalytisch aktive Schicht oder Schichten außer dem Multimetalloxid gemäß Formel I noch weitere Komponenten, können dies z.B. Inertmaterialien des Standes der Technik, wie Siliciumcarbid oder Steatit, oder aber auch nicht-erfindungsgemäße Katalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf Vanadiumpentoxid/Anatas-Basis sein, wie sie z. B. eingangs bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnt wurden.

Als inertes, nicht-poröses Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die
5 Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen
10 dieser Trägermaterialien. Der Ausdruck "nicht-porös" ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können. Als vorteilhafte Trägermaterialien
15 sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren im allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt
20 verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Wie erwähnt, können die vorstehend genannten Trägermaterialien in Pulverform
25 auch der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zugemischt werden.

Zur schalenförmigen Beschichtung des inertes Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid können im Prinzip bekannte
30 Methoden des Standes der Technik angewandt werden. Beispielsweise kann die bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salzen der Metallkomponente M erhaltene Suspension gemäß den Verfahren von DE-A 1692938 und DE-A 1769998 in einer beheizten Dragiertrommel
35 bei erhöhter Temperatur auf den aus inertem Trägermaterial bestehenden Katalysatorträger aufgesprüht werden, bis die gewünschte Menge an Multimetalloxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators erreicht ist. Anstelle von Dragiertrommeln können analog zu DE-A 2106796 auch Wirbelbettbeschichter, wie sie in
40 DE-A 1280756 beschrieben sind, zur schalenförmigen Aufbringung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids auf den Katalysatorträger eingesetzt werden. Anstelle der bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salzen der Metallkomponente M erhaltenen Suspension des
45 erfindungsgemäßen Multimetalloxids, kann, besonders bevorzugt, eine Aufschlammung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des erfindungsgemäßen Multimetalloxids bei diesen Be-

schichtungsverfahren verwendet werden. Analog EP-A 744214 können der Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, wie sie bei dessen Herstellung entsteht, oder einer Aufschlämmung eines Pulvers des erfindungsgemäßen, getrockneten Multimetalloxids in
5 Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z.B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff,
10 oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, organische Bindemittel, bevorzugt Copolymere, gelöst oder vor- teilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden, wo- bei im allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlämmung
15 des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt werden. Geei- gnete Bindemittel sind z.B. Vinylacetat/Vinyllaurat-, Vinylace- tat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylace- tat/Ethylen-Copolymere. Werden als Bindemittel organische Copoly- mer-Polyester, z.B. auf Basis von Acrylat/Dicarbonsäureanhydrid/
20 Alkanolamin, in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Aufschlämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zuge- setzt, kann analog zur Lehre der deutschen Patentanmeldung Akten- zeichen P 19823262.4 der Gehalt an Bindemittel auf 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder
25 Aufschlämmung, verringert werden.

Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungs- gemäßen Multimetalloxiden werden im allgemeinen Beschichtungstem- peraturen von 20 bis 500°C angewandt, wobei die Beschichtung in
30 der Beschichtungsapparatur unter Atmosphärendruck oder unter re- duziertem Druck erfolgen kann. Zur Herstellung der erfindungs- gemäßen Präkatalysatoren wird die Beschichtung im allgemeinen bei 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei 20 bis 150°C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100°C durchgeführt. Bei der Beschichtung des
35 Katalysatorträgers mit einer feuchten Suspension der erfindungs- gemäßen Multimetalloxide kann es zweckmäßig sein, höhere Be- schichtungstemperaturen, z. B. Temperaturen von 200 bis 500°C, an- zuwenden. Bei den vorstehend genannten tieferen Temperaturen kann bei Verwendung eines polymeren Bindemittels bei der Beschichtung
40 ein Teil des Bindemittels in der auf dem Katalysatorträger aufge- tragenen Schicht verbleiben.

Bei einer späteren Umwandlung des Präkatalysators in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator durch thermische Behandlung
45 bei Temperaturen über 200°C bis 500°C entweicht das Bindemittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufge- tragenen Schicht. Die Umwandlung des Präkatalysators in einen

16

erfindungsgemäßen Schalenkatalysator kann auch durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 500°C erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen bis 650°C, vorzugsweise wird die thermische Behandlung bei Temperaturen von über 200°C bis 500°C, insbesondere
5 bei 300 bis 450°C durchgeführt.

Wie im Folgenden noch näher ausgeführt werden wird, können sich die erfindungsgemäßen Multimetalloxide oberhalb 200°C, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 300°C unter Ausbildung von
10 Silber-Vanadiumoxid-Bronzen zersetzen, die Bestandteile der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren sind. Dementsprechend kann bei Beschichtungstemperaturen oberhalb von 200°C je nach den angewandten Bedingungen bereits ein Teil der auf den Katalysatorträger aufgetragenen erfindungsgemäßen Multi-
15 metalloxide zu katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen, die in die genannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umgewandelt werden können, zersetzt werden. Diese Zersetzung geht in diesem Temperaturbereich allerdings sehr langsam vonstatten, so daß bei den im Bereich von
20 oberhalb 200 bis 300°C beschichteten Katalysatorträgern die aufgebraachte Schicht im wesentlichen aus dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid besteht, wie durch eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung einer Abriebprobe der aufgetragenen Schicht festgestellt werden kann. Bei Beschichtungstemperaturen von 300 bis
25 500°C läuft diese Zersetzung praktisch vollständig ab, so daß bei einer Beschichtung bei 300 bis 500°C der erfindungsgemäße Schalenkatalysator ohne Durchlaufen der Vorstufe des Präkatalysators erhalten werden kann. Wird die Beschichtung des Katalysatorträgers
30 mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden im Temperaturbereich von oberhalb 200°C bis 300°C vorgenommen, enthält die aufgetragene Schicht in der Regel und abhängig von der Art des verwendeten Multimetalloxids und der zur Durchführung der Beschichtung benötigten Zeit unterschiedliche Mengen sowohl des erfindungsgemäßen
35 Multimetalloxids als auch der durch dessen teilweise Zersetzung entstandenen Silber-Vanadiumoxid-Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen.

40 Prinzipiell kann jede der vorstehend geschilderten Beschichtungsmethoden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bzw. der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren angewandt werden. Besonders vorteilhafte Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren werden jedoch erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren
45 unter Berücksichtigung der vorstehenden Erläuterungen in Analogie zu den Katalysatorherstellverfahren von EP-A 714700 und WO 98/37967 durch Beschichten des inerten Katalysatorträgers mit

einem, vorzugsweise sprühgetrockneten, Pulver des erfindungsgemäßen Multimetalltoxids, besonders bevorzugt mit einem Multimetalltoxid mit den vorstehend genannten vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich seiner BET-Oberfläche, Kristallmorphologie und chemischen Zusammensetzung, bei 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines der genannten Bindemittel, hergestellt werden.

Abriebproben dieser erfindungsgemäß aus dem Multimetalltoxid gemäß Formel I hergestellten Präkatalysatoren weisen in ihrem Röntgenbeugungsdiagramm Beugungsreflexe u.a. bei den Netzebenenabständen d auf, wie sie vorstehend für die erfindungsgemäßen Multimetalltoxide in Tabelle 1 angegeben worden sind.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden bevorzugt aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren hergestellt oder aus diesen Präkatalysatoren im Reaktor für die Oxidation der aromatischen Kohlenwasserstoffe in situ erzeugt.

Bei der thermischen Behandlung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bei Temperaturen von über 200 bis 650°C, vorzugsweise bei über 250°C bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C, die einer Temperung entspricht, werden diese in die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden umgewandelt. Dabei zersetzen sich das oder gegebenenfalls die im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalltoxide am Ende zu bereits bekannten und charakterisierten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen (s. Bull. Soc. Chim. France 3817,

1967). Dies kann durch Röntgenbeugungsdiagramme von Abriebproben der katalytisch aktiven Schicht der durch die genannte thermische Behandlung des Präkatalysators erhaltenen, erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren festgestellt werden. Diese Umwandlung der im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalltoxide zu bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen findet insbesondere auch in situ im Reaktor zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, beispielsweise im Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, bei den dabei im allgemeinen angewandten Temperaturen von 300 bis 450°C statt, wenn man anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators einen erfindungsgemäßen Präkatalysator bei dieser Umsetzung einsetzt. Bis zum Ende der Umwandlung des erfindungsgemäßen Multimetalltoxids zu den bekannten Silber-Vanadium-Bronzen ist dabei in der

Regel ein steter Anstieg der Selektivität des Schalenkatalysators zu beobachten. Die dabei entstehenden Silber-Vanadiumoxid-Bronzen

sind somit ein katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators.

Die thermische Umwandlung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber-Vanadiumoxid-Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die im einzelnen noch nicht verstanden sind. Es wurde festgestellt, daß abhängig von der Zusammensetzung der Atmosphäre, in der diese Umwandlung vorgenommen wird, an Sauerstoff, Inertgasen oder reduzierenden Gasen, und von der angewandten Temperatur, sowie weiterhin abhängig davon, ob der Prækatalysator ein organisches Bindemittel enthält oder nicht, als auch von der Art und Menge dieses Bindemittels, bei der thermischen Behandlung des Prækatalysators oder bei der Beschichtung des Trägermaterials bei erhöhter Temperatur aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden zunächst andere Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen als die vorgenannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen entstehen können, deren kristallographische Struktur nicht aufgeklärt ist, die sich aber unter den Bedingungen des Verfahrens zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren im Reaktor in die genannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit den genannten Eigenschaften umwandeln, wie aus den Röntgenbeugungsdiagrammen von Abriebsproben ausgebaute Katalysatoren festgestellt werden kann. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist dieser Vorgang reversibel, d.h. die in der katalytisch aktiven Masse des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators enthaltene Silber-Vanadiumoxid-Bronze, kann z. B. nach dessen Ausbau aus dem Reaktor unter oxidierenden Bedingungen in eine andere Silber-Vanadiumoxid-Verbindung überführt werden, die nach erneutem Einbau des Katalysators in den Reaktor wieder zur betreffenden Silber-Vanadiumoxid-Bronze reduziert wird.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators durch die Beschichtung eines inerten, nicht-porösen Katalysatorträgers mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid bei Temperaturen von über 200 bis 500°C oder durch die thermische Behandlung des erfindungsgemäßen Prækatalysators bei oberhalb 200 bis 650°C bedeutet dies, daß die Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthaltenden katalytisch-aktiven Masse in einer oder mehreren Stufen erfolgen kann. Die einstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators wird vorzugsweise durch die Behandlung des erfindungsgemäßen Prækatalysators unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren in situ im Oxidationsreaktor durchgeführt. Die einstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht der

erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren kann aber auch außerhalb des Oxidationsreaktors erfolgen, z. B. bei der Beschichtung des Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid bei Temperaturen von oberhalb 200°C bis 500°C oder einer separaten thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C des bei Temperaturen von 0°C bis 200°C mit dem Multimetalloxid beschichteten Präkatalysators, wobei die obengenannten Einflußgrößen, wie die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, An- oder Abwesenheit eines Bindemittels sowie Art und Menge des Bindemittels, zu berücksichtigen sind. Bei einer solchen Vorgehensweise werden zweckmäßigerweise im Einzelfall die optimalen Bedingungen für die Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators in einem Vorversuch ermittelt.

Für die mehrstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren stehen eine Reihe von Vorgehensweisen zur Verfügung. Es kann z. B. ein bei Temperaturen von 0 bis 200°C mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid beschichteter Präkatalysator unter für die Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze nicht optimierten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C unterworfen werden, so daß sich aus dem Multimetalloxid die vorgenannten, bezüglich ihrer kristallographischen Struktur nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen bilden, die anschließend, d.h. in einer zweiten Stufe, im Oxidationsreaktor für die Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren in situ unter den Bedingungen dieser Oxidation in die gewünschten, katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umgewandelt werden. Es kann auch z. B. der Katalysatorträger unter für die Bildung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze nicht optimierten Bedingungen bei Temperaturen von oberhalb 200°C bis 500°C mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid beschichtet werden, so daß beim Beschichtungsvorgang aus dem Multimetalloxid nicht näher definierbare Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen entstehen, und der so beschichtete Träger, gegebenenfalls nach einer weiteren thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C im Oxidationsreaktor zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren unter den Bedingungen dieser Oxidation in situ in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator umgewandelt wird.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators besteht in der thermischen Behandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxidpulvers bei Temperaturen von oberhalb 200°C bis 650°C und der Beschichtung des inerten, nichtporösen Katalysatorträgers, gegebenenfalls unter Zusatz eines

- Bindemittels, mit der hierbei gegebenenfalls erhaltenen Silber-Vanadiumoxid-Bronze oder den hierbei gegebenenfalls erhaltenen, vorgenannten kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen. Im Falle der Beschichtung des Katalysator-
5 trügers mit der erhaltenen Silber-Vanadiumoxid-Bronze entsteht hierbei ein erfindungsgemäßer Schalenkatalysator; im Falle der Beschichtung des Katalysatortrügers mit den gegebenenfalls erhaltenen, vorgenannten kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen wird der beschichtete
10 Katalysatorträger vorzugsweise unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren in situ im Oxidationsreaktor in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator umgewandelt.
- 15 Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren allerdings aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren einstufig oder gegebenenfalls, nach einer thermischen Behandlung im Zuge oder nach der Beschichtung des Katalysatortrügers, mehrstufig, insbesondere einstufig, jeweils in situ im Oxidations-
20 reaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäuren, erzeugt.

- Die katalytisch aktive Schale des erfindungsgemäß hergestellten
25 Schalenkatalysators enthält im allgemeinen 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Schale, der so erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen, wobei das Silber und das Vanadium in der katalytisch aktiven Schale im allgemeinen in einem Atomverhältnis Ag : V von
30 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,45 vorliegen. Besonders bevorzugt besteht die katalytisch aktive Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren vollständig aus den erfindungsgemäß erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen. Enthält die katalytisch aktive Schicht oder
35 Schichten außer den erfindungsgemäß erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen noch weitere Komponenten, können dies z.B. Inertmaterialien des Standes der Technik, wie Siliciumcarbid oder Steatit, sein oder aber auch nicht-erfindungsgemäße Katalysatorverbindungen zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen
40 zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden z. B. auf Vanadiumpentoxid/Anatas-Basis, wie sie eingangs beispielhaft bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnt wurden. Die Schichtdicke der die katalytisch aktiven Bestandteile enthaltenden Katalysatorschale beträgt im allgemeinen 10 bis 250 µm. Dies gilt
45 auch, falls die Katalysatorschale aus mehreren, nacheinander aufgetragenen Schichten besteht.

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren gegenüber Katalysatoren des Standes der Technik auf Silber-Vanadiumoxid-Basis (z.B. E.I. Andreikov; V. Volkov; Kinet. Katal. 22, 963 (1981) und Kinet. Katal. 22, 1207 (1981)) trotz
5 ähnlicher Röntgenbeugungsdiagramme verbesserte Eigenschaften bei der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zu dem genannten Stand der Technik höhere BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zurückzuführen,
10 die im allgemeinen 2 bis 100 m²/g vorzugsweise 2 bis 40 m²/g und besonders bevorzugt 3 bis 20 m²/g beträgt und somit um ein Vielfaches höher ist, als nach dem Stand der Technik erzielbar. Offensichtlich führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zur Herstellung des Schalenkatalysators,
15 vorzugsweise über die Stufe des Präkatalysators, zu einer größeren BET-Oberfläche der daraus erzeugten katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Toluol zu Benzoesäure und Benzaldehyd, mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas
20 verwendet. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.
30

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren oder Präkatalysatoren werden hierzu in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z.B. mittels einer Salzsäuremelze, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Wird anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators ein erfindungsgemäßer Präkatalysator eingesetzt, entsteht daraus unter den Temperatur-
40 bedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Partialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA oder bei der Partialoxidation von Toluol zu Benzoesäure und Benzaldehyd, ein erfindungsgemäßer Schalenkatalysator. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis
45

400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

- 5 Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, daß außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aroma-
10 tischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlen-
15 dioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 bis 300 g je Nm³, bevorzugt mit 70 bis 150 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt. Besonders vorteilhaft wird als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet

- Vorteilhaft wird die Gasphasenpartialoxidation so durchgeführt, daß man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen, der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedli-
25 che Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern, wie sie in DE-A 22 01 528 oder DE-A 28 30 765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Wird die Umsetzung in zwei Reaktionszonen durchgeführt, wie in DE-A 40 13 051 beschrieben, wird im allgemeinen die zum Gas-
30 eintritt des Reaktionsgases hin gelegene Reaktionszone, welche im allgemeinen 30 bis 80 Vol.-% des gesamten Katalysatorvolumens umfaßt, auf eine um 1 bis 20°C, vorzugsweise um 1 bis 10°C und insbesondere um 2 bis 8°C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gasaustritt hin gelegene Reaktionszone thermostatisiert. Eine solche
35 Arbeitsweise wird als Zwei- oder Mehrzonenstrukturierung des Reaktors bezeichnet. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer einheitlichen Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

- 40 Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, die sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff, z.B. o-Xylol, zunächst an einer Schüttung des erfindungs-
45 gemäßen Schalenkatalysators unter Teilumsatz zu Phthalsäureanhydrid und anderen Oxidationsprodukten, wie o-Tolylaldehyd,

23

o-Tolylcarbonsäure und Phthalid, umgesetzt. Das resultierende Produktgemisch, das zusätzlich nicht umgesetztes o-Xylol enthält, kann dann weiterverarbeitet werden, indem, alternativ, entweder

- 5 a) das o-Xylol vom Phthalsäureanhydrid und den anderen oben-
10 genannten Oxidationsprodukten, die Intermediate auf dem Reakti-
onsweg von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind, abgetrennt
und zurückgeführt wird und der Strom aus Phthalsäureanhydrid
und Intermediaten einer oder mehreren weiteren Katalysator-
schüttungen mit z. B. einem Schalenkatalysator auf Vanadium-
oxid/Anatas-Basis zugeführt wird, wo die Intermediate selek-
tiv zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden; oder indem
- 15 b) das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung, d.h. ohne o-Xy-
lol-Abtrennung, über eine zweite oder gegebenenfalls über
weitere Katalysatorschüttungen geleitet wird, wie sie gemäß
Stand der Technik zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus
o-Xylol verwendet werden können, z.B. Schalenkatalysatoren
20 auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis als katalytisch-aktiven Be-
standteilen. Dies kann unter Anwendung einer Zwei- oder Mehr-
zonenstrukturierung im selben Reaktor geschehen oder auch
unter Anwendung eines Nachreaktors.

Durch diese Art der Reaktionsführung wird insgesamt eine deutlich
25 höhere Phthalsäureanhydrid-Ausbeute erzielt als mit Katalysatoren
des Standes der Technik allein, da die erfindungsgemäßen Schalen-
katalysatoren, o-Xylol und/oder Naphthalin wesentlich selektiver
zu Phthalsäureanhydrid bzw. den vorstehend genannten Intermedia-
ten oxidieren können, als dies bei alleiniger Verwendung von
30 Katalysatorsystemen auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis gemäß Stand der
Technik möglich ist. Durch die vorstehend genannte Kombination
von Katalysatorschüttungen mit dem erfindungsgemäßen Schalen-
katalysator in der ersten Reaktionszone und einer oder mehrerer
aus Schalenkatalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis wird dar-
35 über hinaus der vollständige Umsatz des eingesetzten o-Xylols bei
einer gleichzeitig hohen Selektivität für die Bildung von Phthal-
säureanhydrid mit einer hohen Produktqualität ermöglicht.

Auf analoge Weise kann bei der Oxidation von Toluol zu Benzoe-
40 säure verfahren werden, wobei zunächst ein Gemisch aus nicht um-
gesetztem Toluol, Benzoesäure und Benzaldehyd entsteht. Alterna-
tiv kann gewünschtenfalls auch das Nebenprodukt Benzaldehyd iso-
liert werden, der ebenfalls ein Wertprodukt darstellt und
beispielsweise als Aromastoff Verwendung findet.

45

Beispiel 1 (Herstellung von HNO_3 -haltigem $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$)

24

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60°C wurden 90,95 g V_2O_5 (= 0,5 Mol) unter Rühren zugegeben. In die erhaltene orange-farbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 62,0 g $AgNO_3$ (=0,365 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90°C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 380°C, Ausgangstemperatur (Luft) = 104°C).

10

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 45,0 m²/g. Die chemische Analyse ergab ein Ag/V-Atomverhältnis von 0,38. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm mit Hilfe eines Siemens Diffraktometers D 5000 unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Sekundär-Monochromator und Szintillations-Detektor ausgestattet. Tabelle 3 zeigt das am erhaltenen Pulver im 2 θ -Bereich von 5 bis 65° gemessene Pulverröntgendiagramm, wiedergegeben in Gestalt der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände d [Å] sowie die zugehörigen, auf den intensitätstärksten Beugungsreflex bezogenen, relativen Intensitäten I_{rel} [%] der verschiedenen Beugungsreflexe. Die relativen Intensitäten wurden aus den Peakhöhen der Beugungsreflexe ermittelt.

25

Tabelle 3:

	d [Å]	I _{rel} [%]
30	15,23	16
	12,16	11
	10,68	18
	7,16	6
35	6,10	5
	5,24	5
	5,06	11
	4,37	23
	4,12	7
40	4,02	8
	3,86	16
	3,51	14
	3,41	80
45	3,26	13
	3,09	61
	3,02	100

	d [Å]	I _{rel} [%]
	2,78	13
	2,71	10
5	2,58	23
	2,50	21
	2,48	24
	2,42	23
10	2,36	38
	2,30	17
	2,25	14
	2,10	13
	2,04	26
15	1,93	31
	1,85	13
	1,80	43
	1,76	19
20	1,70	18
	1,55	36
	1,53	33
	1,49	17
25	1,44	14

In der folgenden Tabelle 4 sind zum Vergleich die entsprechenden Literaturdaten für β -Ag_{0,35}V₂O₅ und δ -Ag_{0,80}V₂O₅ aufgeführt (aus: A. Casalot, M. Pouchard: Bull. Soc. Chim. France 3817 (1967); Tableau III)

Tabelle 4:

	β -Ag _{0,35} V ₂ O ₅		δ -Ag _{0,80} V ₂ O ₅	
	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
35	7,20	12	4,85	20
	6,96	8	4,38	2
	4,72	40	3,507	24
	3,83	40	3,232	72
40	3,497	12	2,910	100
	3,367	20	2,768	40
	3,045	100	2,544	32
	2,910	55	2,418	16
45	2,887	50	2,270	2
	2,720	38	2,241	2
	2,616	16	2,189	4

d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
2,443	12	1,967	4
2,363	12	1,945	8
2,164	17	1,916	3
1,971	25	1,855	16
1,861	12	1,828	24
1,802	30	1,754	6

10 Beispiel 2 (Herstellung von Nitrat-freiem $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$)

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene dunkelbraune Suspension wurde über ein Filter abgesaugt und mit 7 l Wasser nachgewaschen. Das zuletzt erhaltene Filtrat war praktisch Silber-frei. Der erhaltene dunkelbraune Filterkuchen wurde bei 110°C im Vakuum-trockenschrank 15 Stunden lang getrocknet.

Das erhaltene Pulver wies eine spezifische Oberfläche nach BET von 47,5 m²/g auf. Die chemische Analyse ergab ein Ag/V-Atom-verhältnis von 0,34. Eine potentiometrische Bestimmung des Oxidationszustands der Vanadiumkomponente im erhaltenen Pulver zeigte das Vorliegen von ganz überwiegend Vanadium(V) (37,7 Gew.-%) neben sehr wenig Vanadium(IV) (0,2 Gew.-%). Wie die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, weist das erhaltene Pulver eine faserförmige Morphologie auf. Das Pulverröntgenbeugungsdiagramm stimmte mit dem des Produkts des Beispiels 1 überein. Das Pulverröntgenbeugungsdiagramm ist in Fig. 1 abgebildet.

Beispiel 3 (Herstellung der Vergleichskatalysatoren)

30 Vergleichskatalysator (a)

50,0 kg Ringe aus Steatit (Magnesiumsilikat) mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension von 25,0 kg Anatas einer BET-Oberfläche von 20 m²/g, 1,81 kg Vanadyloxalat, 0,143 kg Cäsiumsulfat, 38 kg Wasser und 9,85 kg Formamid solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10,0 % des Gesamtgewichts (nach Calcination bei 450°C; für diese Bestimmung werden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben aus der Dragiertrommel entnommen und bei 450°C calciniert) des fertigen Schalenkatalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅) und 95,6 Gew.-% Titandioxid (ber. als TiO₂).

Vergleichskatalysator (b)

50 kg Ringe aus Steatit (Magnesiumsilikat) mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 28,6 kg Anatas mit einer BET-Oberfläche von 20 m²/g, 4,11 kg Vanadyloxalat, 1,03 kg Antimontrioxid, 0,179 kg Ammoniumdihydrogenphosphat, 0,046 kg Cäsiumsulfat, 44,1 kg Wasser und 9,14 kg Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug (nach Calcination bei 450°C). Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,15 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid (berechnet als TiO₂).

Erfindungsgemäßer Katalysator (c)

20 ("Präkatalysator")

Das nach Beispiel 1 hergestellte HNO₃-haltige Ag_{0,73}V₂O_x-Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Ringe aufgebracht: 700 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 Minuten mit 115 g des HNO₃-haltigen Ag_{0,73}V₂O_x-Pulvers unter Zusatz von 56 g eines 30 Gew.-% Wasser und 70 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse betrug nach Wärmebehandlung bei 400°C für 1/2 h 12,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators. Diese Gewichtsbestimmung wurde jeweils mit zu verschiedenen Zeitpunkten der Dragiertrommel entnommenen Probemengen des Präkatalysators durchgeführt; der Präkatalysator selbst wurde bei seiner Herstellung nicht auf 400°C erhitzt.

Beispiel 4 (Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit den Vergleichskatalysatoren 3 (a) und 3 (b))

Von unten nach oben wurden jeweils 1,30 m des Katalysators 3 b und anschließend 1,60 m des Katalysators 3 a in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm³-Luft geleitet. Dabei wurde bei Beladungen mit 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60-80 g o-Xylol/Nm³ Luft und einer Salzbadtemperatur von 352-355°C eine durchschnittliche Phthal-

säureanhydrid-(PSA)-Ausbeute von 113,3 Gew.-% erreicht (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol). Der Umsatz betrug >99,95 %, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei <0,20 Gew.-%.

5

Beispiel 5 (Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einer Kombination des erfindungsgemäßen Präkatalysators 3(c) mit den bekannten Katalysatoren 3(a) und 3(b) in einem Rohr).

- 10 Von unten nach oben wurden jeweils 0,90 m des Katalysators 3(b), 0,80 m des Katalysators 3(a) und anschließend 1,20 m des Präkatalysators 3(c) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperatur-
- 15 stündlich von oben nach unten 4,0 Nm³ Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60 bis 80 g o-Xylol/Nm³-Luft geleitet. Dabei wurde bei 60-80 g Beladung und einer Salzbadtemperatur von 353-358°C eine durchschnittliche PSA-Ausbeute von 115,4 Gew.-% erreicht (Ausbeute bedeutet das erhaltene Phthalsäureanhydrid in
- 20 Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol). Der Umsatz betrug > 99,94 %, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei < 0,20 Gew.-%.

Beispiel 6 (Vergleich mit Ag-V₂O₅-Bronze bei Teilumsatz)

25

a) Herstellung des Vergleichskatalysators 6a

- Eine Mischung aus 90,95 g V₂O₅ (0,5 Mol) und 62,0 g AgNO₃ (0,365 Mol) wurde in Anlehnung an die Angaben der Literaturstelle (E.I.
- 30 Andreikov, V.L. Volkov, Kin. Katal. 22, 963 (1981)) durch thermische Behandlung bei 750°C an der Luft umgesetzt. Es bildete sich eine Schmelze der Brutto-Zusammensetzung Ag_{0,73}V₂O_x. Die erstarrte Schmelze wurde zu einem Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 1-10 µm gemahlen. Eine Röntgenbeugungsaufnahme dieses Pulvers er-
- 35 gab, daß das Vergleichs-Ag-V-Oxid aus Ag_{1,2}V₃O₈ (Hauptprodukt) und β-Ag-V₂O₅-Bronze (Nebenprodukt) bestand. Die für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide charakteristischen Beugungslinien bei d = 15,23 + 0,6, 12,16 + 0,4, 10,68 + 0,3, 3,41 ± 0,04, 3,09 ± 0,04, 3,02 ± 0,04, 2,36 ± 0,04 und 1,80 ± 0,04 Å (wiedergegeben in
- 40 Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände d [Å]) wurden nicht gefunden. Das so hergestellte Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 Minuten
- 45 mit 123,9 g des Ag_{0,73}V₂O_x-Pulvers unter Zusatz von 45 g eines 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches be-

schichtet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse betrug nach Wärmebehandlung für 1/2 h bei 400°C 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

5 b) Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 6b

Das nach dem Beispiel 1 hergestellte HNO_3 -haltige $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$ -Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 mm wurden in einer
10 Dragiertrommel bei 20°C während 20 min mit 135,9 g des Pulvers aus Beispiel 1 unter Zusatz von 62 g eines 70 Gew.-%-Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Prä-
15 katalysators, betrug nach Wärmebehandlung bei 400°C für 1/2 h 14,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

20 c) Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit dem Vergleichskatalysator 6a sowie mit dem erfindungsgemäßen Katalysator 6b

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 15 mm wurden jeweils 135 g des Katalysators 6a bzw. des Katalysators 6b eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer
25 Salzsammelzelle umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 360 Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 40-50 g o-Xylol/Nm³ Luft geleitet. Nach beendeter Reaktion wurden die Katalysatorausbauproben bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche untersucht. Diese Untersuchungen
30 wurden an einer Abriebprobe der Schale des aus dem Reaktor nach Beendigung der Umsetzung ausgebauten Katalysators durchgeführt. Die BET-Oberfläche wurde nach DIN 66 131 bestimmt, die Phasenzusammensetzung mittels Röntgenstrukturanalyse. Fig. 2 ist die Abbildung des erhaltenen Pulverröntgenbeugungsdiagramms dieser Aus-
35 bauprobe. Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme in Fig. 1 und Fig. 2 belegt die Umwandlung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu einem Gemisch aus Silber-Vanadiumoxid-Bronzen unter den Bedingungen der PSA-Herstellung. Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von Fig. 1 und Fig. 2 belegt weiterhin,
40 daß die erfindungsgemäßen Multimetalloxide eine neue Phase, d.h. eine neue Verbindung sind und nicht aus einem Gemisch aus Silber-Vanadiumoxid-Bronzen bestehen. In der nachstehenden Tabelle 5 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 5

Katalysator	Salzbad- temperatur (°C)	Umsatz (%)	CO _x 1) Selektivität (%)	C ₈ 2) Selektivität (%)	Brutto- zusammen- setzung	Phasenzu- sammenset- zung nach Reaktion	BET-Ober- fläche nach Reaktion (m ² /g)
Vergleich 6a	400	30	20,1	78,4	Ag _{0,73} V ₂ O _x	Ag _{0,73} V ₂ O ₅ (Hauptmenge) β-Ag _{0,35} V ₂ O ₅ (Nebenmenge)	0,4
	420	44	23,4	74,0			
	440	55	25,8	72,1			
erfindungs- gemäß 6b	325	30	6,5	92,3	Ag _{0,73} V ₂ O _x	Ag _{0,73} V ₂ O ₅ (Hauptmenge) β-Ag _{0,35} V ₂ O ₅ (Nebenmenge)	6,8
	330	45	8,5	90,2			
	335	55	9,9	88,6			

Die Restselektivität zu 100 % betrifft weitere Nebenprodukte wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Benzoesäure

1) CO_x-Selektivität entspricht Anteil von Verbrennungsprodukten (CO, CO₂)

2) C₈-Selektivität entspricht Anteil an Phthalsäureanhydrid und den Intermediaten o-Tolylaldehyd, o-Tolylcarbonsäure und Phthalid.

Beispiel 7

Herstellung von Benzoesäure/Benzaldehyd mit dem Vergleichskatalysator 5 sator 6a sowie mit dem erfinderischen Katalysator 6b

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 15 mm wurden jeweils 135 g des Katalysators 6a bzw. 6b eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr wurde stündlich von oben nach unten ein Gasgemisch, bestehend aus 360 Nl-Luft und 30-40 Nl-Wasserdampf mit Beladungen an 99,5 gew.-%igem Toluol von 40-50 g Toluol/Nm³-Luft, geleitet. Nach beendeter Reaktion wurden die Katalysatorausbauproben bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche, wie in Beispiel 6c) beschrieben, untersucht. Tabelle 6 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 6

Katalysator	Salzbadtemperatur (°C)	Umsatz (%)	CO _x ¹⁾ s Selektivität (%)	C ₇ ²⁾ Selektivität (%)
Vergleich	400	30	33,3	61,6 3)
6a	420	44	38,2	55,1 4)
erfindungsgemäß	340	31	19,0	75,2 5)
6b	350	45	23,2	71,4 6)

- 1) CO_x-Selektivität entspricht dem Anteil von Verbrennungsprodukten (CO, CO₂)
 2) C₇-Selektivität entspricht dem Anteil an den Wertprodukten Benzaldehyd und Benzoesäure
 3) Benzaldehyd: 25,8 %; Benzoesäure: 35,8 %
 4) Benzaldehyd: 21,7 %; Benzoesäure: 33,2 %
 5) Benzaldehyd: 32,1 %; Benzoesäure: 43,1 %
 6) Benzaldehyd: 28,4 %; Benzoesäure: 43,0 %

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Katalysator	Bruttozusammen- setzung	Phasen-Zusammensetzung nach Reak- tion	BET-Oberfläche nach Reak- tion (m ² /g)
Vergleich	Ag _{0,73} V ₂ O _x	δ-Ag _{0,73} V ₂ O ₅ (Hauptmenge) β-Ag _{0,35} V ₂ O ₅ (Nebenmenge)	0,5
6a			
erfindungsgemäß	Ag _{0,73} V ₂ O _x	δ-Ag _{0,73} V ₂ O ₅ (Hauptmenge) β-Ag _{0,35} V ₂ O ₅ (Nebenmenge)	6,1
6b			

Die Restselektivität zu 100 % betrifft weitere Nebenprodukte, wie Benzol, Maleinsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid

Patentansprüche

1. Multimetalloxid der allgemeinen Formel I

5



- 10 in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,

- a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und
- 15 b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz (a-b) $\geq 0,1$ ist und
- c einen Wert von 0 bis 20 hat und
- 20 x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

- 25 das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d $15,23 \pm 0,6$, $12,16 \pm 0,4$, $10,68 \pm 0,3$, $3,41 \pm 0,04$, $3,09 \pm 0,04$, $3,02 \pm 0,04$, $2,36 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04$ Å hat.

- 30 2. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, das eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6 aufweist.

- 35 3. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, das eine spezifische Oberfläche nach BET von 3 bis 250 m²/g hat.

4. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, in dem a einen Wert von 0,5 bis 1,0, b einen Wert von 0 bis 0,3 und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

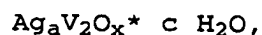
40

5. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, in dem a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, b einen Wert von 0 bis 0,1 hat und c einen Wert von 0 bis 1 hat.

45

34

6. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 der Formel



5

in der a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, x die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

7. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, dessen Pulverröntgendiagramm die folgenden 17 Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d [Å] aufweist:

	Beugungsreflexe	d [Å]
15	1	15,23 ± 0,6
	2	12,16 ± 0,4
	3	10,68 ± 0,3
	4	5,06 ± 0,06
20	5	4,37 ± 0,04
	6	3,86 ± 0,04
	7	3,41 ± 0,04
	8	3,09 ± 0,04
	9	3,02 ± 0,04
25	10	2,58 ± 0,04
	11	2,48 ± 0,04
	12	2,42 ± 0,04
	13	2,36 ± 0,04
30	14	2,04 ± 0,04
	15	1,93 ± 0,04
	16	1,80 ± 0,04
	17	1,55 ± 0,04

35

40

45

8. Multimetalloxid gemäß Anspruch 7, dessen Beugungsreflexe 1 bis 17 die nachfolgenden ungefähren relativen Intensitäten (I_{rel} [%]) aufweisen:

5	Beugungsreflexe	I_{rel} [%]
	1	16
	2	11
	3	18
10	4	11
	5	23
	6	16
	7	80
15	8	61
	9	100
	10	23
	11	24
20	12	23
	13	38
	14	26
	15	31
25	16	43
	17	36

9. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Flüssigkeit suspendiertes Vanadiumpentoxid mit einer Lösung eines Silbersalzes, gegebenenfalls unter Zusatz eines Salzes des Metalls M erhitzt und isoliert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigkeit Wasser verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Multimetalloxid durch Sprühtrocknen oder Abfiltrieren und Trocknen isoliert.
12. Verwendung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.
13. Präkatalysator für die Herstellung oder Erzeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff

36

- 5 enthaltenden Gas, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten ein Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 enthalten.
- 10 14. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der 30 bis 100 Gew.-% eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1, bezogen auf das Gesamtgewicht der schalenförmig aufgetragenen Schicht oder Schichten, enthält.
15. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, dessen inertes, nicht-poröses Trägermaterial aus Steatit besteht.
- 15 16. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 2 enthält.
- 20 17. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-% eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 3 enthält.
- 25 18. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 6 enthält.
- 30 19. Schalenkatalysator für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, bestehend aus einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgetragenen, die katalytisch aktive Masse enthaltende, schalenförmigen Schicht oder Schichten, 35
 dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% eine oder mehrere Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat.
- 40 20. Schalenkatalysator gemäß Anspruch 19, der unter Verwendung eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist.
- 45 21. Schalenkatalysator gemäß Anspruch 19, der aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 13 hergestellt worden ist.

22. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% eine oder mehrere Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im Oxidationsreaktor einsetzt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat, verwendet, der in situ im Oxidationsreaktor aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 13 erzeugt worden ist.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten zum Gaseintritt in den Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttung einen Schalenkatalysator einsetzt, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat, und in einer folgenden, zum Gasaustritt aus dem Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttung einen Schalenkatalysator zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden einsetzt, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.

38

25. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol oder Naphthalin oder Mischungen aus o-Xylol und Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.

5

26. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatischen Kohlenwasserstoff Toluol zu Benzoessäure oxidiert.

10

15

20

25

30

35

40

45

FIG.1

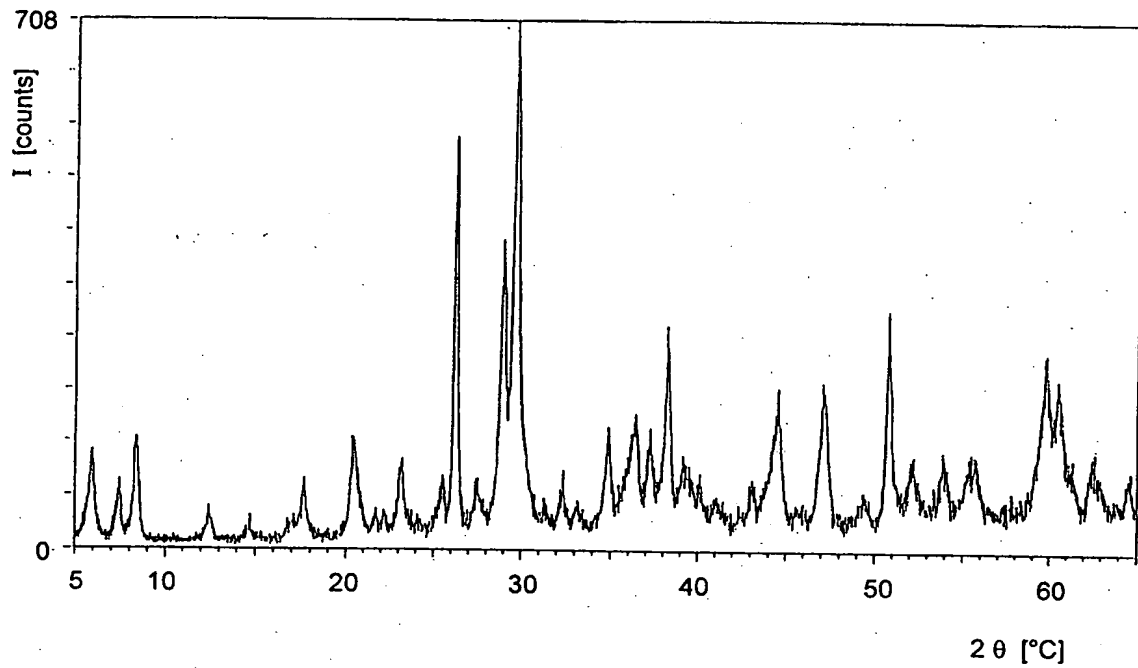
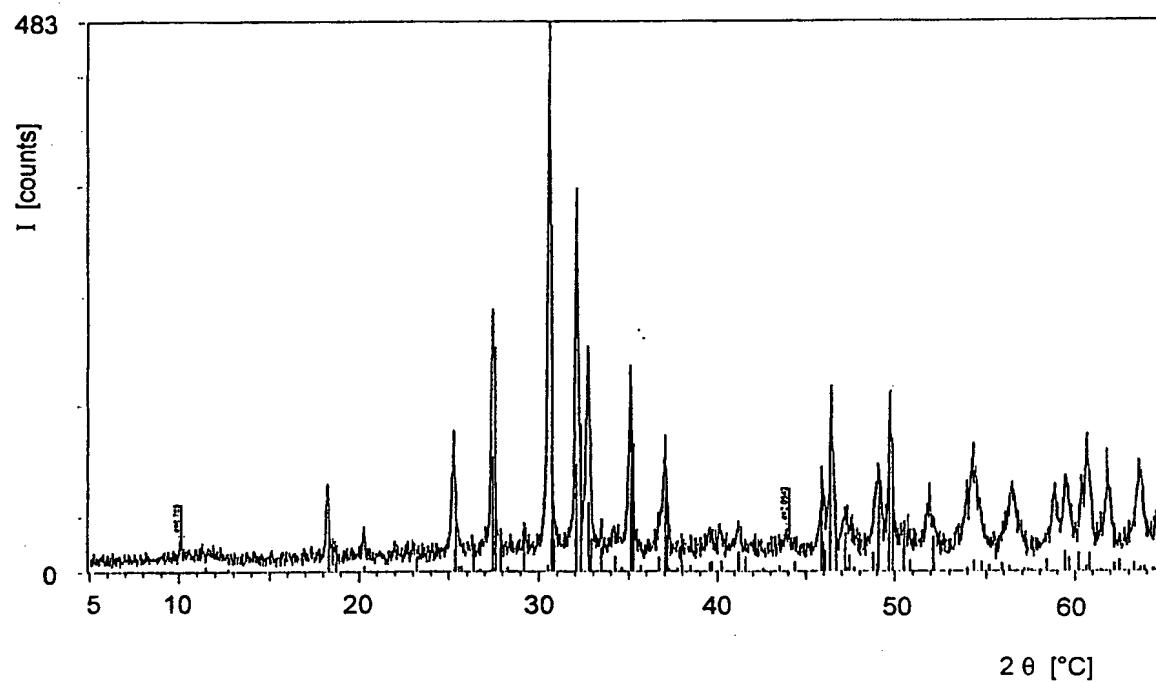


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/08579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G31/00 B01J23/68 C07C51/265 C01G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 05 326 A (BASF AG) 13 August 1998 (1998-08-13) the whole document	1,3-6, 9-26
A	US 5 695 892 A (TAKEUCHI ESTHER S ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) column 2, line 64 -column 4, line 3	1,6,9
A	L. ZNAIDI, N. BAFFIER, M. HUBER: "Synthesis of Vanadium bronzes MxV2O5 through sol-gel processes 1. monoclinic bronzes (M = Na, Ag)" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, vol. 24, no. 12, 1989, pages 1501-1514, XP000115408 page 1512 -page 1513; figures 3,11; table 5	1,6,9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2000

Date of mailing of the international search report

27/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651-epo.nl,
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/08579

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ZHANG HUI-LIANG, ZHONG WEI, DUAN XIANG, FU XIAN-CAI: "A Study of catalytic activity, constituent and structure of V-Ag catalyst for selective Oxidation of toluene to benzaldehyde"</p> <p>JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 129, 1991, pages 426-437, XP002133159 the whole document</p>	1,2,5,6, 9
A	<p>WO 98 37967 A (BASF AG ;CIMNIAK THOMAS (DE); ULRICH BERNHARD (DE); HEIDEMANN THOM) 3 September 1998 (1998-09-03) cited in the application claims 1-10</p>	9-26
A	<p>A. CASALOT, M. POUCHARD: "Sur quelques nouvelles phases non-stoechiometrique du systeme Ag₂₀-V₂₀₅-VO₂ : I. Etude chimique et cristallographique"</p> <p>BULL. SOC. CHIM. FR., no. 10, 1967, pages 3817-3820, XP002133176 cited in the application the whole document</p>	1,4-6
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 18, 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 157307, V. VOLKOV, B.G. GOLOVKIN: "Phase compositions of the silver vanadium oxide (Ag_{0.8}V₂₀₅)-vanadium pentoxide-copper vanadium oxide (CuV₂₀₅) system"</p> <p>XP002133177 abstract & ZH. NEORG. KHIM., vol. 33, no. 7, 1988, pages 1833-1835,</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 99/08579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19705326 A	13-08-1998	NONE	
US 5695892 A	09-12-1997	NONE	
WO 9837967 A	03-09-1998	EP 0966324 A	29-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. neues Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/08579

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C01G31/00 B01J23/68 C07C51/265 C01G1/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 05 326 A (BASF AG) 13. August 1998 (1998-08-13) das ganze Dokument	1,3-6, 9-26
A	US 5 695 892 A (TAKEUCHI ESTHER S ET AL) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 3	1,6,9
A	L. ZNAIDI, N. BAFFIER, M. HUBER: "Synthesis of Vanadium bronzes MxV2O5 through sol-gel processes 1. monoclinic bronzes (M = Na, Ag)" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, Bd. 24, Nr. 12, 1989, Seiten 1501-1514, XP000115408 Seite 1512 -Seite 1513; Abbildungen 3,11; Tabelle 5	1,6,9-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2260 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZHANG HUI-LIANG, ZHONG WEI, DUAN XIANG, FU XIAN-CAI: "A Study of catalytic activity, constituent and structure of V-Ag catalyst for selective Oxidation of toluene to benzaldehyde" JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 129, 1991, Seiten 426-437, XP002133159 das ganze Dokument	1,2,5,6, 9
A	WO 98 37967 A (BASF AG ;CIMNIAK THOMAS (DE); ULRICH BERNHARD (DE); HEIDEMANN THOM) 3. September 1998 (1998-09-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	9-26
A	A. CASALOT, M. POUCHARD: "Sur quelques nouvelles phases non-stoechiometrique du systeme Ag20-V205-V02 : I. Etude chimique et cristallographique" BULL. SOC. CHIM. FR., Nr. 10, 1967, Seiten 3817-3820, XP002133176 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,4-6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 18, 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 157307, V. VOLKOV, B.G. GOLOVKIN: "Phase compositions of the silver vanadium oxide (Ag0.8V205)-vanadium pentoxide-copper vanadium oxide (CuV205) system" XP002133177 Zusammenfassung & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 33, Nr. 7, 1988, Seiten 1833-1835,	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08579

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19705326 A	13-08-1998	KEINE	
US 5695892 A	09-12-1997	KEINE	
WO 9837967 A	03-09-1998	EP 0966324 A	29-12-1999